

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2003-289594

(43)Date of publication of application : 10.10.2003

(51)Int.Cl.

H04R 7/02
H04R 7/12

(21)Application number : 2003-016488

(71)Applicant : MATSUSHITA ELECTRIC IND CO
LTD
TOYOBO CO LTD

(22)Date of filing : 24.01.2003

(72)Inventor : MIMURA KAZUYOSHI
HONDA KAZUKI
SANO KOJI
FUKUYAMA TAKANORI
TABATA HIRONORI
MIZONE SHINYA
YAMADA JUN
INUKAI TADASHI

(30)Priority

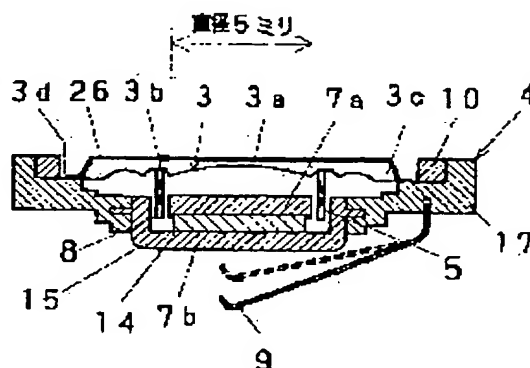
Priority number : 2002016142 Priority date : 24.01.2002 Priority country : JP

(54) DIAPHRAGM FOR SPEAKER, AND POLYAMIDE-IMIDE RESIN AND POLYIMIDE RESIN TO BE USED THEREFOR

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To solve the problem that miniaturization of a conventional speaker is difficult because a film before being formed into a diaphragm must be thinned, as a bass range resonant frequency f_0 is reduced in a small speaker diaphragm used for a cellular telephone, etc., and dimension stability (such as thickness accuracy) is deteriorated in a material which has been conventionally used, and this directly causes variations in various characteristics of the speaker.

SOLUTION: The diaphragm for speaker is obtained by shaping a polyamide-imide resin film or a polyimide resin film into a dome form. When using the polyimide resin film, preferably, a tensile elastic modulus is 3,500 MPa-500 MPa, and a loss tangent $\tan \delta$ is 0.025 or more at 20° C.



LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

15.07.2005

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

BEST AVAILABLE COPY

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号
特開2003-289594
(P2003-289594A)

(43) 公開日 平成15年10月10日 (2003. 10. 10)

(51) Int.Cl. ⁷	識別記号	F I	テームト [*] (参考)
H 0 4 R	7/02	H 0 4 R	D 5 D 0 1 6
	7/12		A

審査請求 未請求 請求項の数21 O L (全 15 頁)

(21) 出願番号 特願2003-16488 (P2003-16488)

(22) 出願日 平成15年1月24日 (2003. 1. 24)

(31) 優先権主張番号 特願2002-16142 (P2002-16142)

(32) 優先日 平成14年1月24日 (2002. 1. 24)

(33) 優先権主張国 日本 (J P)

(71) 出願人 000005821
松下電器産業株式会社
大阪府門真市大字門真1006番地

(71) 出願人 000003160
東洋紡績株式会社
大阪府大阪市北区堂島浜2丁目2番8号

(72) 発明者 三村 和義
大阪府門真市大字門真1006番地 松下電器
産業株式会社内

(72) 発明者 本田 一樹
大阪府門真市大字門真1006番地 松下電器
産業株式会社内

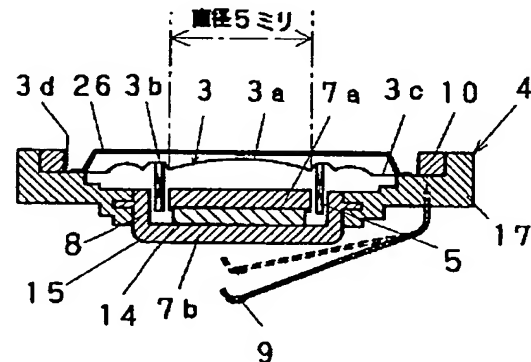
最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 スピーカ用振動板とそれに用いるポリアミドイミド樹脂及びポリイミド樹脂

(57) 【要約】

【課題】 携帯電話等に使用される小型スピーカ振動板においては、低音共振周波数 f_0 を小さくすると、振動板に成形する前のフィルムを薄くする必要がある。従来から使用されている材料においては、寸法安定性（厚さ精度等）が悪くなり、それがそのままスピーカの諸特性のパラツキにつながり、小型化が困難であるという課題があった。

【解決手段】 ポリアミドイミド樹脂フィルムまたはポリイミド樹脂フィルムをドーム形状に成形したことを特徴とするスピーカ用振動板。ポリアミドイミド樹脂フィルムの場合は、好ましくは引張り弾性率3500MPa以下500MPa以上であり、且つ20℃における損失正接 $\tan \delta$ が0.025以上であることを特徴とする。



【特許請求の範囲】

【請求項1】 ポリアミドイミド樹脂フィルムまたはポリイミド樹脂をドーム形状に成形したことを特徴とするスピーカ用振動板。

【請求項2】 ポリアミドイミド樹脂フィルムが、引張り弾性率3500MPa以下500MPa以上であり、且つ20℃における損失正接 $\tan \delta$ が0.025以上であることを特徴とする請求項1に記載のスピーカ用振動板。

【請求項3】 ポリアミドイミド樹脂が、共重合成分としてポリエーテル、ポリエステル、ポリアクリロニトリル-ブタジエン共重合体、ポリカーボネートジオールおよびダイマー酸からなる群から選択される少なくとも1種の成分を含有することを特徴とする請求項1または2に記載のスピーカ用振動板。

【請求項4】 ポリアミドイミド樹脂が、エタノール、トルエン、シクロヘキサノン、シクロペンタノンおよびテトラヒドロフランからなる群から選択される単独の溶剤、或いは2種以上の混合溶剤に5重量%以上溶解することを特徴とする請求項1乃至3のいずれかに記載のスピーカ用振動板。

【請求項5】 ポリアミドイミド樹脂が、共重合成分としてイソホロン残基を有するモノマーを必須成分とすることを特徴とする請求項1乃至4のいずれかに記載のスピーカ用振動板。

【請求項6】 バインダー樹脂100重量部に対して1～50重量部の帯電防止剤を含有する帯電防止層をさらに積層したことを特徴とする請求項1乃至5のいずれかに記載のスピーカ用振動板。

【請求項7】 ポリアミドイミド樹脂層フィルムがポリアミドイミド樹脂100重量部に対し1～50重量部の帯電防止剤を含有することを特徴とする請求項1乃至5のいずれかに記載のスピーカ用振動板。

【請求項8】 引張り弾性率が3500MPa以下500MPa以上であり、且つ20℃における損失正接 $\tan \delta$ が0.025以上であることを特徴とするスピーカ振動板用ポリアミドイミド樹脂。

【請求項9】 共重合成分としてポリエーテル、ポリエステル、ポリアクリロニトリル-ブタジエン共重合体、ポリカーボネートジオールおよびダイマー酸からなる群から選択される少なくとも1種の成分を含有することを特徴とする請求項8に記載のスピーカ振動板用ポリアミドイミド樹脂。

【請求項10】 エタノール、トルエン、シクロヘキサノン、シクロペンタノンおよびテトラヒドロフランから選択される単独の溶剤または2種以上の混合溶剤に5重量%以上溶解することを特徴とする請求項8または9に記載のスピーカ振動板用ポリアミドイミド樹脂。

【請求項11】 共重合成分としてイソホロン残基を有するモノマーを必須成分とすることを特徴とする請求項

8乃至10のいずれかに記載のスピーカ振動板用ポリアミドイミド樹脂。

【請求項12】 引張り弾性率が3500MPa以下500MPa以上であり、且つ20℃における損失正接 $\tan \delta$ が0.025以上であるポリイミド樹脂フィルムをドーム形状に成形したことを特徴とするスピーカ用振動板。

【請求項13】 ポリイミド樹脂が、共重合成分としてポリエーテル、ポリエステル、ポリアクリロニトリル-ブタジエン共重合体、ポリカーボネートジオールおよびダイマー酸からなる群から選択される少なくとも1種の成分を含有することを特徴とする請求項1または12に記載のスピーカ用振動板。

【請求項14】 ポリイミド樹脂が、エタノール、トルエン、シクロヘキサノン、シクロペンタノンおよびテトラヒドロフランからなる群から選択される単独の溶剤または2種以上の混合溶剤に5重量%以上溶解することを特徴とする請求項1または12もしくは13に記載のスピーカ用振動板。

【請求項15】 ポリイミド樹脂が、共重合成分としてイソホロン残基を有するモノマーを必須成分とすることを特徴とする請求項1または12乃至14のいずれかに記載のスピーカ用振動板。

【請求項16】 バインダー樹脂100重量部に対し1～50重量部の帯電防止剤を含有する帯電防止層をさらに積層したことを特徴とする請求項12乃至15のいずれかに記載のスピーカ用振動板。

【請求項17】 ポリイミド樹脂フィルムが、ポリイミド樹脂100重量部に対して1～50重量部の帯電防止剤を含有することを特徴とする請求項12乃至15のいずれかに記載のスピーカ用振動板。

【請求項18】 引張り弾性率が3500MPa以下500MPa以上であり、且つ20℃における損失正接 $\tan \delta$ が0.025以上であることを特徴とするスピーカ振動板用ポリイミド樹脂。

【請求項19】 共重合成分としてポリエーテル、ポリエステル、ポリアクリロニトリル-ブタジエン共重合体、ポリカーボネートジオールおよびダイマー酸からなる群から選択される少なくとも1種の成分を含有することを特徴とする請求項18に記載のスピーカ振動板用ポリイミド樹脂。

【請求項20】 エタノール、トルエン、シクロヘキサノン、シクロペンタノンおよびテトラヒドロフランからなる群から選択される単独の溶剤または2種以上の混合溶剤に5重量%以上溶解することを特徴とする請求項18または19に記載のスピーカ振動板用ポリイミド樹脂。

【請求項21】 共重合成分としてイソホロン残基を有するモノマーを必須成分とすることを特徴とする請求項18乃至20のいずれかに記載のスピーカ振動板用ポリ

イミド樹脂。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、特に携帯電話機等に使用する小型のマイクロスピーカ及びレシーバーに用いる振動板に関するものである。また本発明はかかるスピーカ振動板に用いるポリアミドイミド樹脂及びポリイミド樹脂に関する。

【0002】

【従来の技術】図1に示すようなこの種の携帯電話1等などのスピーカ部2に従来用いられてきた小型スピーカ4'の内部構造の断面を図3に示す。振動板3'はポリエチレン等のシートを、加熱した雄雌金型で図3に示す形状に押圧成形した後、スピーカ4'に組み込まれる。すなわち振動板3'は音響輻射ドーム部3a'を中心に、その外周にタンジェンシャルエッジ周縁部3c'を、さらにその外周にフレーム17'に接着する外縁部3d'を形成してある。しかして、振動板3'の前記ドーム部3a'との外周のエッジ部3c'の境界部3b'に、ボイスコイル5'を巻着したボイルコイルピン6の先端を接着して、ボイスコイル5'をマグネット14'を中心に組み立てた磁気回路15'の磁気空隙8'内に懸垂保持している。

【0003】前記の構造のスピーカに用いる振動板材料としては、ポリエチレンナフタレート(PEN)やポリエーテルイミド(PEI)が用いられてきた。またポリイミドを用いたもの(例えば特開昭51-6014公報の第1頁を参照)や、上記小型スピーカとは構造が異なるがポリアミドイミドと雲母を用い、更に振動板内にコイルを埋設した振動板(例えば特開2000-115884公報の第1頁を参照)もある。

【0004】

【発明が解決しようとする課題】携帯電話等に使用されるスピーカは著しいスピードで小型化へ向かっている。図3に示す直径12mmは現行サイズであり、図2の直径5~10mmの方向へ移行中である。また携帯電話のレシーバー等は、耳を押し付けなくても良好な音質が得られることが求められている。そして、この音質を良好とするための尺度として低音共振周波数 f_0 が出来るだけ小さいことが求められるが、一般に f_0 を小さくするためには厚さを非常に薄くする必要がある。従来材料においては、例えばPENの場合、①結晶性が高いため、薄く成形すると寸法安定性が悪いうえ成形時間が長くなる。②薄くすると面剛性が小さくなり、スピーカの耐衝撃性が悪い等の課題を抱える。また、PEIにおいては、PENに比べて弾性率が低く、PENよりは厚くしても f_0 を小さくすることは出来るものの①寸法精度が悪い。②振動板のローリングが大きく良好な音質が得られない。③一般的に溶融押し出し製膜されており、膜厚精度が悪く、スピーカの音質がバラツキ、その結果、生

産性が悪くなる等の課題を抱えている。そこで本発明は、これら課題の解決を図ることを主たる目的とするものである。

【0005】

【課題を解決するための手段】上記の目的を達成するために、本発明では次のような技術的手段を講じた。

a) 弾性率の小さい材料を使用することで f_0 を小さく設定しても振動板の厚みを厚くできる。b) 薄い振動板でもローリングすることなく良好な音質を得るためには損失正接 $\tan \delta$ (=損失弾性率/貯蔵弾性率)を大きくする必要がある。c) フィルム製造を精度よく行うためには材料は非晶性で且つ溶剤に溶解するものであることが好ましく、フィルムは樹脂ワニスをキャスト法で製造する方がよい。d) 振動板を寸法精度よく、ピッチタイムも短く実施するためには非晶性であり、かつ溶融時の弾性率の温度依存性が適度に小さいことが重要である。これらの特徴のすべてを満足する材料がポリアミドイミド樹脂、ポリイミド樹脂であることを見出した。

【0006】即ち、本発明は以下のスピーカ用振動板とそれに用いるポリアミドイミド樹脂及びポリイミド樹脂である。請求項1は、ポリアミドイミド樹脂フィルムまたはポリイミド樹脂をドーム形状に成形したことを特徴とするスピーカ用振動板である。

【0007】請求項2は、ポリアミドイミド樹脂フィルムが、引張り弾性率3500MPa以下500MPa以上であり、且つ20℃における損失正接 $\tan \delta$ が0.025以上であることを特徴とする請求項1に記載のスピーカ用振動板である。

【0008】請求項3は、ポリアミドイミド樹脂が、共重合成分としてポリエーテル、ポリエステル、ポリアクリロニトリル、ブタジエン共重合体、ポリカーボネートジオールおよびダイマー酸からなる群から選択される少なくとも1種の成分を含有することを特徴とする請求項1または2に記載のスピーカ用振動板である。

【0009】請求項4は、ポリアミドイミド樹脂が、エタノール、トルエン、シクロヘキサノン、シクロペンタノンおよびテトラヒドロフランからなる群から選択される単独の溶剤、或いは2種以上の混合溶剤に5重量%以上溶解することを特徴とする請求項1乃至3のいずれかに記載のスピーカ用振動板である。

【0010】請求項5は、ポリアミドイミド樹脂が、共重合成分としてイソホロン残基を有するモノマーを必須成分とすることを特徴とする請求項1乃至4のいずれかに記載のスピーカ用振動板である。

【0011】請求項6は、バインダー樹脂100重量部に対して1~50重量部の帯電防止剤を含有する帯電防止層をさらに積層したことを特徴とする請求項1乃至5のいずれかに記載のスピーカ用振動板である。

【0012】請求項7は、ポリアミドイミド樹脂層フィ

ルムがポリアミドイミド樹脂100重量部に対し1~50重量部の帯電防止剤を含有することを特徴とする請求項1乃至5のいずれかに記載のスピーカ用振動板である。

【0013】請求項8は、引張り弾性率が3500MPa以下500MPa以上であり、且つ20℃における損失正接 $\tan \delta$ が0.025以上であることを特徴とするスピーカ振動板用ポリアミドイミド樹脂である。

【0014】請求項9は、共重合成分としてポリエーテル、ポリエステル、ポリアクリロニトリル-ブタジエン共重合体、ポリカーボネートジオールおよびダイマー酸からなる群から選択される少なくとも1種の成分を含有することを特徴とする請求項8に記載のスピーカ振動板用ポリアミドイミド樹脂である。

【0015】請求項10は、エタノール、トルエン、シクロヘキサノン、シクロペンタノンおよびテトラヒドロフランから選択される単独の溶剤または2種以上の混合溶剤に5重量%以上溶解することを特徴とする請求項8または9に記載のスピーカ振動板用ポリアミドイミド樹脂である。

【0016】請求項11は、共重合成分としてイソホロン残基を有するモノマーを必須成分とすることを特徴とする請求項8乃至10のいずれかに記載のスピーカ振動板用ポリアミドイミド樹脂である。

【0017】請求項12は、引張り弾性率が3500MPa以下500MPa以上であり、且つ20℃における損失正接 $\tan \delta$ が0.025以上であるポリイミド樹脂フィルムをドーム形状に成形したことを特徴とするスピーカ用振動板である。

【0018】請求項13は、ポリイミド樹脂が、共重合成分としてポリエーテル、ポリエステル、ポリアクリロニトリル-ブタジエン共重合体、ポリカーボネートジオールおよびダイマー酸からなる群から選択される少なくとも1種の成分を含有することを特徴とする請求項1または12に記載のスピーカ用振動板である。

【0019】請求項14は、ポリイミド樹脂が、エタノール、トルエン、シクロヘキサノン、シクロペンタノンおよびテトラヒドロフランからなる群から選択される単独の溶剤または2種以上の混合溶剤に5重量%以上溶解することを特徴とする請求項1または12もしくは13に記載のスピーカ用振動板である。

【0020】請求項15は、ポリイミド樹脂が、共重合成分としてイソホロン残基を有するモノマーを必須成分とすることを特徴とする請求項1または12乃至14のいずれかに記載のスピーカ用振動板である。

【0021】請求項16は、バインダー樹脂100重量部に対し1~50重量部の帯電防止剤を含有する帯電防止層をさらに積層したことを特徴とする請求項12乃至15のいずれかに記載のスピーカ用振動板である。

【0022】請求項17は、ポリイミド樹脂フィルム

が、ポリイミド樹脂100重量部に対して1~50重量部の帯電防止剤を含有することを特徴とする請求項12乃至請求項15のいずれかに記載のスピーカ用振動板である。

【0023】請求項18は、引張り弾性率が3500MPa以下500MPa以上であり、且つ20℃における損失正接 $\tan \delta$ が0.025以上であることを特徴とするスピーカ振動板用ポリイミド樹脂である。

【0024】請求項19は、共重合成分としてポリエーテル、ポリエステル、ポリアクリロニトリル-ブタジエン共重合体、ポリカーボネートジオールおよびダイマー酸からなる群から選択される少なくとも1種の成分を含有することを特徴とする請求項18に記載のスピーカ振動板用ポリイミド樹脂である。

【0025】請求項20は、エタノール、トルエン、シクロヘキサノン、シクロペンタノンおよびテトラヒドロフランからなる群から選択される単独の溶剤または2種以上の混合溶剤に5重量%以上溶解することを特徴とする請求項18または19に記載のスピーカ振動板用ポリイミド樹脂である。

【0026】請求項21は、共重合成分としてイソホロン残基を有するモノマーを必須成分とすることを特徴とする請求項18乃至20のいずれかに記載のスピーカ振動板用ポリイミド樹脂である。

【0027】

【発明の実施の形態】本発明は主に携帯電話機1の振動板材料およびそれを用いたスピーカ用振動板に関するものである。本発明においてドーム形状とは、平面状のフィルムを圧空成形、プレス成形等で2次加工した振動板の形状であり、円形のものや長方形のものでかつ中央部が凸形になっているものを意味する。

【0028】ポリアミドイミド樹脂、ポリイミド樹脂が好ましい点は、非晶性である上、結晶性樹脂に比べて加工時の寸法安定性に優れていること、ガラス転移温度(T_g)以上の温度における粘弾性の温度依存性が適度であり、本発明のようなドーム形状に加工がし易いこと、 T_g 近傍での粘弾性の温度依存性が生産性に適していることである(図4、5、6参照)。また、材料物性の点では、分子設計に多様性があり、目的に応じた低弾性率化が可能であるだけでなく、 $\tan \delta$ が比較的大きい材料である点も、振動板のローリングが起りにくくなり、ローリングに起因する音質の歪を小さくする点で好ましい。

【0029】本発明で用いられるポリアミドイミド樹脂、ポリイミド樹脂は、酸成分とイソシアネート成分から製造する方法(イソシアネート法)、または酸成分とアミンを反応させアミック酸にした後、閉環させる方法、または酸クロリド(酸成分)とアミンから製造する酸クロリド法などの公知の方法で高沸点の極性溶剤中で製造される。

【0030】本発明のポリアミドイミド樹脂、ポリイミド樹脂をイソシアネート法で製造する場合は、例えば以下に示す酸成分、イソシアネート成分より製造される。

【0031】酸成分としては、トリメリット酸無水物、エチレングリコールビスアンヒドロトリメリテート、プロピレングリコールビスアンヒドロトリメリテート、1, 4-ブタンジオールビスアンヒドロトリメリテート、ヘキサメチレングリコールビスアンヒドロトリメリテート、ポリエチレングリコールビスアンヒドロトリメリテート、ポリプロピレングリコールビスアンヒドロトリメリテート等のアルキレングリコールビスアンヒドロトリメリテート、ピロメリット酸無水物、ベンゾフェノンテトラカルボン酸無水物、3, 3', 4, 4'-ジフェニルスルホンテトラカルボン酸無水物、3, 3', 4, 4'-ジフェニルテトラカルボン酸無水物、4, 4'-オキシフタル酸無水物、テレフタル酸、イソフタル酸、4, 4'-ビフェニルジカルボン酸、4, 4'-ビフェニルエーテルジカルボン酸、4, 4'-ベンゾフェノンジカルボン酸、ピロメリット酸、3, 3', 4, 4'-ベンゾフェノンテトラカルボン酸、3, 3', 4, 4'-ビフェニルスルホンテトラカルボン酸、3, 3', 4, 4'-ビフェニルテトラカルボン酸、シクロヘキサンジカルボン酸、アジピン酸、セバシン酸、アゼライン酸、ドデカン二酸、マレイン酸、フマル酸、スチルベンジカルボン酸等が挙げられる。これらの酸成分は単独或いは組み合わせて用いることが出来る。

【0032】ポリアミドイミド樹脂の場合、これらの酸成分のうち、反応性、耐熱性、コストなどからトリメリット酸無水物、ピロメリット酸無水物、エチレングリコールビスアンヒドロトリメリテートが好ましい。また、より好ましくはトリメリット酸無水物とピロメリット酸無水物であり、その共重合量は耐熱性と溶解性からピロメリット酸無水物を用いる場合80モル%以下、20モル%以上であり、トリメリット酸無水物を用いる場合100モル%以下、30モル%以上である。ピロメリット酸無水物の含有量が80モル%を超えると、テトラヒドロフラン等の低沸点溶剤に対する溶解性が低下してジメチルホルムアミドやジメチルアセトアミド、N-メチル-2-ピロリドンのようなアミド系溶剤、 γ -ブチロラクトンのような高沸点溶剤を併用しないと溶解しにくくなるが、高沸点溶剤を使用すると後述するフィルム作成時の乾燥が困難になることがある。他方、ピロメリット酸無水物の含有量が20モル%未満であると耐熱性の低下することがある。トリメリット酸無水物が30モル%未満であると耐熱性の低下することがある。また、溶解性、成形性を向上させ、引張り弾性率を低減する目的で脂肪族及び/又は脂環族のジカルボン酸を共重合することができる。好ましいものとしては例えば1, 4-シクロヘキサンジカルボン酸、セバシン酸などの主鎖の炭素数が8以上の脂肪族ジカルボン酸が挙げられる。

【0033】ポリイミド樹脂の場合、ポリアミドイミド樹脂について上記した四塩基酸を単一或いは複数で用いることが出来る。酸成分としては反応性、耐熱性、コストなどからピロメリット酸無水物、エチレングリコールビスアンヒドロトリメリテート、ベンゾフェノンテトラカルボン酸無水物が好ましい。また、より好ましくはピロメリット酸無水物であり、その共重合量は耐熱性と溶解性からピロメリット酸無水物が90モル%以下、20モル%以上である。ピロメリット酸無水物の含有量が90モル%を超えると、テトラヒドロフラン等の低沸点溶剤に対する溶解性が低下してジメチルホルムアミドやジメチルアセトアミド、N-メチル-2-ピロリドンのようなアミド系溶剤、 γ -ブチロラクトンのような高沸点溶剤を併用しないと溶解しにくくなることがある。他方、ピロメリット酸無水物の含有量が20モル%未満であると耐熱性の低下することがある。

【0034】イソシアネート成分としては例えば、ジシクロヘキシル-4, 4'-ジイソシアネート、1, 3-ビス(イソシアナトメチル)シクロヘキサン、2, 4-トリレンジイソシアネート、2, 6-トリレンジイソシアネート、ジフェニルメタン-4, 4'-ジイソシアネート、3, 3'-ジメチルジフェニルメタン-4, 4'-ジイソシアネート、3, 3'-ジエチルジフェニルメタン-4, 4'-ジイソシアネート、3, 3'-ジクロロジフェニルメタン-4, 4'-ジイソシアネート、3, 3'-ジクロロジフェニル-4, 4'-ジイソシアネート、4, 4'-ジイソシアネート-3, 3'-ジメチルビフェニル、ヘキサメチレンジイソシアネート、イソホロンジイソシアネート、p-フェニレンジイソシアネート、m-フェニレンジイソシアネート等が挙げられる。これらのイソシアネート成分は単一或いは複数で用いることが出来る。これらのイソシアネート成分の中で耐熱性、コスト、溶剤溶解性の点からジフェニルメタン-4, 4'-ジイソシアネート、ジシクロヘキシルメタン-4, 4'-ジイソシアネート、イソホロンジイソシアネートが好ましく、更に好ましくはイソホロンジイソシアネートである。

【0035】本発明で用いられるポリアミドイミド樹脂及び/またはポリイミド樹脂を酸クロリド法で製造する場合、アミン成分としては、4, 4'-ジアミノジシクロヘキシルメタン、1, 3-シクロヘキサジビス(メチルアミン)、o-クロロパラフェニレンジアミン、p-フェニレンジアミン、m-フェニレンジアミン、4, 4'-ジアミノジフェニルエーテル、3, 4'-ジアミノジフェニルエーテル、4, 4'-ジアミノジフェニルメタン、4, 4'-ジアミノジフェニルスルホン、3, 4'-ジアミノジフェニルスルホン、4, 4'-ジアミノベンゾフェノン、3, 4'-ジアミノベンゾフェノン、2, 2'-ビス(アミノフェニル)プロパン、2, 4-トリレンジアミン、2, 6-トリレンジアミン、p

ーキシレリンジアミン、イソホロンジアミン、ヘキサメチレンジアミン、p-フェニレンジアミン、m-フェニレンジアミン等が挙げられる。これらのアミン成分は単独または組み合わせて用いることができる。これらのアミン成分のうち、耐熱性、コスト、溶剤溶解性などから、4, 4'-ジアミノジフェニルメタン、4, 4'-ジアミノジシクロヘキシルメタン、イソホロンジアミンが好ましく、さらに好ましくはイソホロンジアミンである。

【0036】本発明のポリアミドイミド樹脂、ポリイミド樹脂は、上述の酸（酸クロリド）、イソシアネート（アミン）より製造されるが、溶解性、成形性の点からポリエーテル、ポリエステル、ポリアクリロニトリル-ブタジエン共重合体、ポリカーボネートジオールおよびダイマー酸からなる群から選択される少なくとも1種の成分を共重合することが好ましい。この共重合量は樹脂100重量%に対して50重量%以下が好ましく、更に好ましくは40重量%以下である。50重量%を越えるとポリアミドイミド、あるいはポリイミドのガラス転移温度が低くなる傾向にあり、スピーカ振動板の耐熱性が悪くなる場合がある。溶解性、成形性を向上させるためには下限は3重量%が好ましい。

【0037】更にスピーカ振動板を改質するためにジブチルフタレート、トリフェニルホスフェートのような可塑剤、高級脂肪酸やその塩、大豆油レシチン、シリコンオイルのような潤滑剤、アルミナ、酸化チタン、酸化カルシウム、酸化クロム、炭化珪素、炭酸カルシウム、酸化亜鉛、 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 、タルク、カオリン等の無機粉末を添加することもできる。また、成形時の耐ブロッキング性を向上する目的でシリコンオイルを少量共重合しても良い。

【0038】本発明のポリアミドイミド樹脂、ポリイミド樹脂の対数粘度は0.3dl/g以上1.2dl/g以下、好ましくは0.4dl/g以上1.0dl/g以下である。対数粘度が0.3dl/g未満では塗膜が脆くスピーカの性能が満足できない可能性がある。他方、対数粘度が1.2dl/gを越えると、ワニスの溶液粘度が高くなりキャスティングに支障が出ることもある。

【0039】本発明のポリアミドイミド樹脂、ポリイミド樹脂の合成に用いられる溶剤としては、ジメチルホルムアミド、ジメチルアセトアミド、N-メチル-2-ピロリドン、ジメチルイミダゾリジノン等のアミド系溶剤、ニトロベンゼン等のニトロ系溶剤、ジメチル尿素などの尿素系溶剤、ジメチルスルホキシドのようなイオウ系溶剤、 γ -ブチロラクトン等のようなエステル系溶剤等が挙げられるが、副反応が少ないなどの点からN-メチル-2-ピロリドン、ジメチルイミダゾリジノン、 γ -ブチロラクトンの単独または混合溶剤が好ましい。

【0040】本発明のポリアミドイミド樹脂、ポリイミド樹脂は、イソシアネート法で合成する場合、上記溶剤

中50~230℃、好ましくは80~200℃で攪拌することにより合成されるが、反応を促進するためにトリエチルアミン、ルチジン、ピコリン、ウンデセン、トリエチルジアミン等のアミン類、リチウムメチラート、ナトリウムメチラート、ナトリウムエチラート、カリウムブトキシド、フッ化カリウム、フッ化ナトリウム等のアルカリ金属、アルカリ土類金属化合物あるいはコバルト、スズ、亜鉛などの金属、半金属化合物などの触媒の存在下に行ってもよい。

【0041】このようにして合成されたポリアミドイミド樹脂、ポリイミド樹脂が、エタノール、トルエン、シクロヘキサノン、シクロペンタノン、テトラヒドロフランあるいはそれらの混合溶剤に溶解する場合は、製膜時に乾燥が容易になるように溶剤を置換することが好ましい。溶剤置換の方法としては、例えばN-メチル-2-ピロリドン、ジメチルイミダゾリジノン、 γ -ブチロラクトンのような高沸点溶剤からなる反応溶液（樹脂ワニス）をポリアミドイミド、ポリイミドに対しての貧溶剤で、高沸点極性溶剤とは混和する溶剤（凝固浴）中あるいは水中に投入して再沈澱させる。その際、該樹脂から効果的に高沸点極性溶剤を溶出させるため、あるいは溶出速度を調節するために、エチレングリコール、トリエチレングリコール等のアルコール系溶剤、トルエン、キシレン等の炭化水素系溶剤、アセトン、メチルエチルケトン等のケトン系溶剤、ジオキサン、エチレングリコールジメチルエーテル等のエーテル系溶剤、酢酸メチル、酢酸エチル等のエステル系溶剤などを樹脂ワニス及び凝固浴に加えてもよい。更に、樹脂のポリマー濃度を低くしたり、凝固浴の温度を高くすることで、高沸点極性溶剤の溶出を更に速めることもできる。尚、本発明で用いられる凝固浴は水が最も好ましい。

【0042】樹脂組成物を凝固浴に投入する方法は特に限定されないが、連続的に効率よく製造するには、細孔ノズルから吐出させるのが好ましい。

【0043】再沈澱したポリマーは濾過し、遠心脱水機などで溶剤を除去した後、乾燥される。乾燥は熱風乾燥や真空乾燥などの通常の方法で行うことができる。

【0044】再沈澱したポリマーを再溶解して目的とする溶剤置換を行った樹脂ワニスを得るが、再溶解に用いられる溶剤としてはアルコール、トルエン、シクロヘキサノン、シクロペンタノン、テトラヒドロフラン等の低沸点溶剤が好ましい。アルコールとは、メチルアルコール、エチルアルコール、n-プロピルアルコール、イソプロピルアルコール、n-ブチルアルコール、sec-ブチルアルコール、tert-ブチルアルコール、ペンチルアルコール、ヘキシルアルコール、ヘプチルアルコール、オクチルアルコール等の一価の脂肪族アルコール、エチレングリコール、プロピレングリコール、トリメチロールプロパン、グリセリン、ペンタエリスリトール等の多価アルコール、ベンジルアルコール等の芳香族

アルコールなどが挙げられ、樹脂ワニスの使用目的に応じて選択できるが、塗膜の乾燥のしやすさなどからメチルアルコール、エチルアルコール、プロピルアルコール等の低沸点アルコール、トルエン、シクロヘキサノン、シクロペンタノン、テトラヒドロフランが好ましい。さらに前記以外の溶剤を混合して用いてもよい。

【0045】再溶解の手段に特に制限はなく、通常の方法で溶解できる。例えば、容器に溶剤を入れて、攪拌しながら、室温または加温下に乾燥ポリマーを少量ずつ加えていくことで樹脂ワニスを得られる。

【0046】樹脂ワニスをキャストし、乾燥することによりスピーカ振動板に用いる樹脂フィルムを得ることができる。キャストの方法は特に限定されないが、ポリエチレンテレフタレートやポリプロピレンを基材としてジメチルホルムアミド (DMF)、ジメチルアセトアミド (DMAc)、N-メチル-2-ピロリドン (NMP) 等のアミド系溶剤または、エタノール、トルエン、テトラヒドロフラン、シクロヘキサノン等の低沸点汎用溶剤に溶かしたワニスを公知の方法で塗布・加熱乾燥する方法等が挙げられる。

【0047】本発明のスピーカ振動板は、作業性を上げるために帯電防止処方を施すことが好ましい。ここで言う作業性とは例えばフィルム同士を剥がし易くすることや、埃の付着を防止すること等である。帯電防止剤として、カーボンブラック、弗化カーボン、ドーピングした金属酸化物等の無機系導電剤やポリピロール、ポリチオフェンポリアニリン等が挙げられ、これらのうち帯電防止効果とコストのバランスの点でカーボンブラックが好ましい。またこれらの帯電防止剤は単独、或いは2種以上を併用しても良い。カーボンブラックとしては特に制限はなくゴム用ファーンズ、ゴム用サーマル、カラー用ブラック、アセチレンブラック、ケッチェンブラック等が挙げられる。また、低分子量有機系の帯電防止剤として各種カルボン酸金属塩、スルホン酸金属塩、ノニオン系界面活性剤なども使用できるが、フィルム表面にブリードアウトするため成形時に金型に付着して金型を汚染する可能性があるため、帯電防止剤は金型汚染のない無機導電剤または高分子量有機導電剤を用いる方が好ましい。

【0048】帯電防止処方としては、本発明の樹脂層に別途帯電防止層を別途積層することができるし、本発明の樹脂フィルムに帯電防止剤を添加しても良い。別途帯電防止層を積層する場合における帯電防止層のバインダー樹脂としてはポリエステル樹脂、アクリル樹脂、ポリアミド樹脂、ポリウレタン樹脂、ポリアミドイミド樹脂、デンプン等が用いられバインダー樹脂100重量部に対し帯電防止剤を1〜50重量部用いる。好ましくは3〜40重量部、より好ましくは6〜30重量部である。本発明においては、密着性等の観点から振動板の主材料であるポリアミドイミド樹脂、またはポリイミド樹

脂をバインダーとして用いることが好ましい。また、帯電防止層にカーボンブラック等を分散するために必要な分散剤、ジブチルフタレート、トリフェニルホスフェートのような可塑剤、高級脂肪酸やその塩、大豆油レシチン、シリコーンオイルのような潤滑剤やアルミナ、酸化チタン、酸化カルシウム、酸化クロム、炭化珪素、炭酸カルシウム、酸化亜鉛、 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 、タルク、カオリン等の無機粉末を添加することもできる。一方、樹脂フィルムに帯電防止剤を添加する場合もバインダー樹脂100重量部に対し帯電防止剤を1〜50重量部用いる。好ましくは3〜40重量部、より好ましくは6〜30重量部である。また、上述のような添加剤を添加することも可能である。

【0049】また、環境特性の耐候性を改良するためにUV吸収剤、酸化防止剤等を添加しても良く、公知のUV吸収剤、酸化防止剤が使用できる。また、環境特性の耐湿性を改良するために、エポキシ樹脂やカルボジイミド等を添加しても良い。

【0050】本発明に用いるポリアミドイミド樹脂及びポリイミド樹脂のガラス転移温度は100℃以上、好ましくは120℃以上、更に好ましくは140℃以上である。100℃以下では高温環境下で変形する恐れがある。例えば、ガラス転移温度が70℃とされるポリエチレンテレフタレート (PET) においては、夏場の自動車中等を想定した耐熱試験で変形してしまう。ガラス転移温度の上限は特に限定されないが、一般的に400℃以下、好ましくは350℃以下である。ガラス転移温度が高くなると成形時に高温で処理する必要が生じるためコスト高になる可能性がある。なお本発明のポリアミドイミド樹脂、ポリイミド樹脂のガラス転移温度が250℃以上の場合には耐熱性に優れており、製造工程簡略化のためのリフロー半田付けが可能になり好ましい。

【0051】本発明のポリアミドイミド樹脂、ポリイミド樹脂の引張弾性率は3500MPa以下500MPa以上であり、好ましくは3000MPa以下800MPa以上であり、更に好ましくは2500MPa以下1000MPa以上である。3500MPaを超えると f_0 を下げる際の振動板厚さをさらに薄くする必要が生じ、寸法安定性、生産性の低下する虞がある。また、500MPa未満であるとフィルムを取り扱うときに容易に変形してしまうため、取扱が困難になる。 f_0 と振動板厚さの観点から、2000MPa以下1000MPa以上が最も好ましい。

【0052】本発明のポリアミドイミド樹脂、ポリイミド樹脂の $\tan \delta$ は0.025以上が望ましい。 $\tan \delta$ が小さいと、エネルギーを緩和できなくなるために振動板の振幅が大きくなりローリング等の原因になる場合がある。 $\tan \delta$ の上限は特に限定しないが0.4以下が好ましい。

【0053】以上のようなポリアミドイミド樹脂、ポリ

イミド樹脂を用いた場合に、図2に示すようなスピーカの構造であっても f_0 が小さく、加工性が良好であることを可能とする。得られたスピーカは例えば図1に示す携帯電話機のスピーカ部および/またはレシーバー部(図示せず)に用いられる。

【0054】

【実施例】以下に本発明の実施例を示すが、本発明の範囲がこの実施例に限定させるものではない。実施例中の評価方法は以下の通りである。

【0055】対数粘度：0.5gを100mlのN-メチル-2-ピロリドンに溶解し、ウペローデ型粘度管を用いて25℃で測定。

【0056】引張り弾性率：試験片として長さ40mm、幅10mm、厚み10 μ mのフィルムを用い東洋ボールドウィン製引張り試験機RTM100を用いて20mm/分の速度で引張り弾性率を測定した。

【0057】ガラス転移温度、 $\tan \delta$ ：フィルムを長さ15mm、幅4mmの短冊状にし、粘弾性測定機としてレオロジー社の粘弾性測定機DVE-V4で110Hz、4℃/minの昇温速度、引張モードで測定した。貯蔵弾性率 E' の屈曲点をガラス転移温度とした。また20℃の貯蔵弾性率と損失弾性率の比を $\tan \delta$ とした。

【0058】音圧評価：1mVの入力で音圧の周波数依存性(100~10000Hz)を $N=30$ で測定した。低温共振周波数 f_0 は同時に評価したインピーダンスが極大を持つ周波数とした。高域共振周波数 F_h は、高域側で音圧の極大値のある周波数とした。

【0059】歪評価：ローリングの有無の判定に適した周波数として500Hz~1000Hzの測定を実施し、700Hz付近での急激な変化の有無を調べた。700Hzでの値が大きいほど音が濁っている。急激な変化がある場合はローリングによる歪みと推定される。

【0060】エアブロー試験：内径2.5mm ϕ のエア噴出し口を有するエアガンで、10mm先のスピーカの振動板面にエアーを吹き付け、振動板が変形する圧力を求めた。

【0061】落下試験：スピーカに100gの荷重をかけ、高さ1.5mから自然落下させた。 $N=10$ で実施し、振動板の変形や破れを目視で判断した。

【0062】実施例1として、反応容器にトリメリット酸無水物0.35モル、シクロヘキサジカルボン酸0.35モル、ダイマー酸0.3モル、イソホロンジイソシアネート1.03モル、フッ化カリウム0.02モルを γ -ブチロラクトンと共に仕込み、濃度を50重量%に調整した。この溶液を攪拌しながら120℃で2時間反応させた後、190℃で更に4時間反応させた。この溶液をN-メチル-2-ピロリドンで約25%に希釈しながら室温まで冷却した後、水中に攪拌しながら投入して再沈澱、濾過を行い、100℃の熱風で乾燥した。

得られたポリマーの対数粘度は0.48dl/gであった。容器にこのポリマー25重量部、エタノール37.5重量部、トルエン37.5重量部を入れ、40℃で溶解した溶液を、コンマコーターを用い厚み50 μ mの二軸延伸ポリエステルフィルムに乾燥後の膜厚が10 μ mとなるように塗布して、乾燥した。そして、ポリエステルフィルムから剥がし、巻き取ってポリアミドイミド樹脂のロールフィルムを得た。このフィルムの引っ張り弾性率は1800MPaであった。また、粘弾性測定の結果、20℃での $\tan \delta$ は0.038、ガラス転移温度は150℃であった(図4参照)。ロールフィルムの厚さを測定したところ精度は $\pm 2\%$ であった。このフィルムを雌雄成形金型で175℃に加熱して図7に示すドーム型に押圧成形した。冷却温度は135℃で、その際のビッチタイムは17秒であった。この振動板をスピーカに搭載し、1mVの入力で音圧特性、歪特性、エアブロー試験、落下試験を実施した結果、このスピーカの f_0 は450Hzであり、 f_h は3000Hz、700Hzでの歪値は-40dBと歪は小さかった。エアブロー試験においては11kgf/cm²のエアーを吹き付けても変形しなかった。また落下試験においても全数良好であった。

【0063】実施例2として、反応容器にトリメリット酸無水物0.47モル、シクロヘキサジカルボン酸0.47モル、サンニックスPP2000(三洋化成工業製ポリプロピレングリコール)0.06モル、イソホロンジイソシアネート1.01モル、フッ化カリウム0.02モルを γ -ブチロラクトンと共に仕込み、濃度を50重量%に調整した。この溶液を攪拌しながら120℃で2時間反応させた後、190℃で更に4時間反応させた。この溶液をN-メチル-2-ピロリドンで約25%に希釈しながら室温まで冷却した後、水中に攪拌しながら投入して再沈澱、濾過を行い、80℃の熱風で乾燥した。得られたポリマーの対数粘度は0.65dl/gであった。容器にこのポリマー25重量部、エタノール37.5重量部、トルエン37.5重量部を入れ、40℃で溶解した溶液を、コンマコーターを用い厚み50 μ mの二軸延伸ポリエステルフィルムに乾燥後の膜厚が11 μ mとなるように塗布して、乾燥させた。そして、ポリエステルフィルムから剥がしてポリアミドイミドフィルムを得た。このフィルムの引っ張り弾性率は1600MPaであった。また、粘弾性測定の結果、20℃における $\tan \delta$ は0.040、ガラス転移温度は200℃であった。フィルムの厚さを測定したところ精度は $\pm 2\%$ であった。このフィルムを雌雄成形金型で200℃に加熱して、図8に示すドーム形状に押圧成形し160℃に冷却した。その際のビッチタイムは18秒であった。この振動板をスピーカに搭載して実施例1と同様に評価した結果、 f_0 は460Hz、 f_h は3000Hz、700Hzでの歪値は-40dBと歪は小さかつ

た。エアブロー試験では 11 kg/cm^2 のエアを吹き付けても変形せず、落下試験も全数良好であった。

【0064】実施例3として、反応容器にトリメリット酸無水物1モル、ジフェニルメタン-4, 4'-ジイソシアネート0.99モルをN-メチル-2-ピロリドンと共に仕込み、濃度を20重量%に調整した。この溶液を撹拌しながら 120°C で2時間反応させた後、 170°C で更に4時間反応させた。この溶液をN-メチル-2-ピロリドンで約15%に希釈しながら室温まで冷却した。得られたポリマーの対数粘度は 0.68 dl/g であった。この溶液をコンマコーターを用い、厚み $50\mu\text{m}$ の二軸延伸ポリエステルフィルムに乾燥後の膜厚が $11\mu\text{m}$ となるように塗布して乾燥した。そして、ポリエステルフィルムから剥がした後、更に乾燥してポリアミドイミドフィルムを得た。このフィルムの引張り弾性率は 2900 MPa であった。また、粘弾性測定の結果、 20°C における $\tan\delta$ は0.025、ガラス転移温度は 290°C であった。このフィルムの厚さの精度は $\pm 1.2\%$ であった。このフィルムについても同様に加熱 300°C 、冷却 250°C でドーム状に成形した。その際のピッチタイムは25秒であった。この振動板をスピーカに搭載して実施例1と同様の評価を実施した。 f_0 は 530 Hz 、 f_h は 2600 Hz 、 700 Hz での歪みは -28 dB 、 700 Hz 付近での歪みの変化は少しあったが急激ではなかった。エアブロー試験は 11 kg/cm^2 のエアを吹き付けても変形せず、落下試験も全数良好であった。またこのフィルムに 270°C の半田ゴテで1分間押し当てても溶融することがなく、リフロー半田にも対応可能である。

【0065】実施例4として、反応容器にトリメリット酸無水物0.94モル、ブラクセル220（ダイセル化学工業製ポリカプロラクトンジオール）0.06モル、イソホロンジイソシアネート1.02モル、フッ化カリウム0.04モルをγ-ブチロラクトンと共に仕込み、濃度を50重量%とした。この溶液を撹拌しながら 120°C で2時間反応させた後、 190°C で更に4時間反応させた。この溶液をN-メチル-2-ピロリドンで約25%に希釈しながら室温まで冷却した後、水中に撹拌しながら投入して再沈澱、濾過を行い、 80°C の熱風で乾燥した。得られたポリマーの対数粘度は 0.55 dl/g であった。容器にこのポリマー25重量部、テトラヒドロフラン75重量部を入れ、 40°C で溶解した溶液を、コンマコーターを用い厚み $50\mu\text{m}$ の二軸延伸ポリエステルフィルムに膜厚が $10\mu\text{m}$ となるように塗布して、乾燥した。そして、ポリエステルフィルムから剥がしてポリアミドイミドフィルムを得た。このフィルムの引張り弾性率は 2100 MPa であった。また、粘弾性測定の結果、 20°C での $\tan\delta$ は0.035、ガラス転移温度は 150°C であった。フィルムの厚さを測定したところ精度は $\pm 1.5\%$ であった。このフィルムを

155°C にて、ドーム状に押圧成形し 115°C まで冷却した。その際のピッチタイムは18秒であった。この振動板をスピーカに搭載し評価した結果、 f_0 は 500 Hz 、 f_h は 2800 Hz 、 700 Hz での歪みは -37 dB 、エアブロー試験は 11 kg/cm^2 以上、落下試験も全数良好であった。

【0066】実施例5として、反応容器にピロメリット酸無水物0.70モル、トリメリット酸無水物0.22モル、ブラクセル220（ダイセル化学工業製ポリカプロラクトンジオール）0.08モル、イソホロンジイソシアネート1.02モル、フッ化カリウム0.02モルをγ-ブチロラクトンと共に仕込み、濃度を50重量%とした。この溶液を撹拌しながら 120°C で2時間反応させた後、 190°C で更に4時間反応させた。この溶液をN-メチル-2-ピロリドンで約25%に希釈しながら室温まで冷却した後、水中に撹拌しながら投入して再沈澱、濾過を行い、 80°C の熱風で乾燥した。得られたポリマーの対数粘度は 0.52 dl/g であった。容器にこのポリマー25重量部、テトラヒドロフラン75重量部を入れ、 40°C で溶解した溶液を、コンマコーターを用い厚み $50\mu\text{m}$ の二軸延伸ポリエステルフィルムに膜厚が $10\mu\text{m}$ となるように塗布して、乾燥した。そして、ポリエステルフィルムから剥がしてポリアミドイミド樹脂フィルムを得た。このフィルムの引張り弾性率は 1800 MPa であった。また、粘弾性測定の結果、 20°C での $\tan\delta$ は0.040、ガラス転移温度は 140°C であった。フィルムの厚さを測定したところ精度は $\pm 1.2\%$ であった。このフィルムを 150°C に加熱溶解して、ドーム状に押圧成形し 100°C まで冷却した。その際のピッチタイムは20秒であった。この振動板をスピーカに搭載し評価した結果、 f_0 は 450 Hz 、 f_h は 3000 Hz 、 700 Hz での歪みは -40 dB 、エアブロー試験は 11 kg/cm^2 のエアを吹き付けても変形せず、落下試験も全数良好であった。

【0067】実施例6として、反応容器にピロメリット酸無水物0.43モル、リカシッドTMEG200（新日本理化学株式会社製エチレングリコールビスアンヒドトリメリテート）0.43モル、PCDL L5652（旭化成株式会社製ポリカーボネートジオール）0.14モル、イソホロンジイソシアネート1.01モル、フッ化カリウム0.02モルをN-メチル-2-ピロリドンと共に仕込み、濃度を50重量%とした。この溶液を撹拌しながら 120°C で2時間反応させた後、 190°C で更に4時間反応させた。この溶液をN-メチル-2-ピロリドンで約25%に希釈しながら室温まで冷却した後、水中に撹拌しながら投入して再沈澱、濾過を行い、 80°C の熱風で乾燥した。得られたポリマーの対数粘度は 0.45 dl/g であった。容器にこのポリマー25重量部、テトラヒドロフラン75重量部を入れ、 40°C で溶解した溶液を、コンマコーターを用い厚み $50\mu\text{m}$

の二軸延伸ポリエステルフィルムに膜厚が $11\mu\text{m}$ となるように塗布して、乾燥させた。そして、ポリエステルフィルムから剥がしてポリイミドフィルムを得た。このフィルムの引っ張り弾性率は 1200MPa であった。また、粘弾性測定の結果、 20°C での $\tan\delta$ は 0.034 、ガラス転移温度は 110°C であったフィルムの厚さを測定したところ精度は $\pm 2\%$ であった。このフィルムを 120°C にて、ドーム状に押圧成形し 70°C まで冷却した。その際のピッチタイムは 23 秒であった。この振動板をスピーカに搭載し評価して評価した結果、 f_0 は 400Hz 、 f_h は 2800Hz 、 700Hz での歪は -34dB 、エアブロー試験は $11\text{kg}/\text{cm}^2$ のエアを吹き付けても変形せず、落下試験も全数良好であった。

【0068】実施例7として、反応容器にリカシッドTMEG200（新日本理化株式会社製エチレングリコールビスアンヒドロトリメリテート） 0.94 モル、CTBN1300 \times 13（宇部興産株式会社製ポリアクリロニトリル-ブタジエン共重合体） 0.06 モル、イソホロンジイソシアネート 1.02 モル、フッ化カリウム 0.02 モルをN-メチル-2-ピロリドンと共に仕込み、濃度を 50 重量%とした。この溶液を攪拌しながら 120°C で2時間反応させた後、 190°C で更に4時間反応させた。この溶液をN-メチル-2-ピロリドンで約 25% に希釈しながら室温まで冷却した後、水中に攪拌しながら投入して再沈澱、濾過を行い、 80°C の熱風で乾燥した。得られたポリマーの対数粘度は $0.56\text{dl}/\text{g}$ であった。容器にこのポリマー 25 重量部、テトラヒドロフラン 75 重量部を入れ、 40°C で溶解した溶液を、コンマコーターを用い厚み $50\mu\text{m}$ の二軸延伸ポリエステルフィルムに膜厚が $10\mu\text{m}$ となるように塗布して、乾燥させた。そして、ポリエステルフィルムから剥がしてポリイミドフィルムを得た。このフィルムの引っ張り弾性率は 1800MPa であった。また、粘弾性測定の結果、 20°C での $\tan\delta$ は 0.036 、ガラス転移温度は 175°C であった。フィルムの厚さを測定したところ精度は $\pm 1.2\%$ であった。このフィルムを 180°C にて、ドーム状に押圧成形し 140°C まで冷却し

た。その際のピッチタイムは 17 秒であった。この振動板をスピーカに搭載して評価した結果、 f_0 は 450Hz 、 f_h は 3000Hz 、 700Hz での歪は -37dB 、エアブロー試験は $11\text{kg}/\text{cm}^2$ のエアを吹き付けても変形せず、落下試験も全数良好であった。

【0069】比較例1は、ポリエチレンナフタレート（引張弾性率 6000MPa 、結晶性樹脂）を押し出し後、延伸することによって、厚さ $6.5\mu\text{m}$ のフィルムを得た。 20°C における $\tan\delta$ は 0.039 、ガラス転移温度は 120°C （図5参照）であった。厚み精度は $\pm 3\%$ であった。このフィルムをドーム型に成形する条件は 225°C に加熱溶解後、冷却温度 120°C 設定での繰返しであり、ピッチタイムは約 $40\sim 50$ 秒であった。この振動板をスピーカに搭載して評価した結果、 f_0 値は 550Hz 、 f_h は 3000Hz 、 700Hz での歪は -20dB と歪が大きかった。エアブロー試験では $4.2\text{kgf}/\text{cm}^2$ のエアで変形した。落下試験においては3つのサンプルが良好であったが7つのサンプルに変形や破れが生じた。

【0070】比較例2は、非晶性のポリエーテルイミド樹脂（PEI、弾性率 3100MPa の非晶性樹脂）を押し出し成形することによって $9.5\mu\text{m}$ のシートを得た。粘弾性測定から 20°C における $\tan\delta$ は 0.019 、ガラス転移温度は 215°C （図6参照）であった。厚みの精度は $\pm 7\%$ であった。このシートを加熱温度 240°C 、冷却温度 210°C でドーム状に成形した。その際のピッチタイムで $13\sim 17\text{sec}$ あった。このスピーカ用振動板をスピーカに搭載して評価したところ、 f_0 は 550Hz 、 f_h は 2300Hz 、 700Hz での歪は -20dB 、エアブロー試験では $9.5\text{kg}/\text{cm}^2$ のエア吹き付けで変形を生じた。落下試験は全数良好であった。

【0071】実施例1～7および比較例1、2につき、フィルムおよび振動板の生産性を表1に、振動板の振動特性を表2に示す。

【0072】

【表1】

	材 質	フィルム 製造方法	非結 晶性	ガラス 転移温度	270℃半田ゴ テ押し当て試 験	ドーム型への生産性 良品率
実施例1	ポリアミド イミド	キャスト 厚さ精度 ±2.0%	非晶	150℃	熔融	ビッチタイム17秒 98%
実施例2	ポリアミド イミド	キャスト 厚さ精度 ±2.0%	非晶	200℃	熔融	ビッチタイム18秒 95%
実施例3	ポリアミド イミド	キャスト 厚さ精度 ±1.2%	非晶	290℃	問題なし	ビッチタイム25秒 98%
実施例4	ポリアミド イミド	キャスト 厚さ精度 ±1.5%	非晶	150℃	熔融	ビッチタイム18秒 97%
実施例5	ポリアミド イミド	キャスト 厚さ精度 ±1.2%	非晶	140℃	熔融	ビッチタイム20秒 98%
実施例6	ポリイミド	キャスト 厚さ精度 ±2.0%	非晶	110℃	熔融	ビッチタイム23秒 95%
実施例7	ポリイミド	キャスト 厚さ精度 ±1.2%	非晶	175℃	熔融	ビッチタイム17秒 98%
比較例1	PEN	キャスト 厚さ精度 ±3.0%	非晶	120℃	熔融	ビッチタイム45秒 70%
比較例2	PEI	キャスト 厚さ精度 ±7.0%	非晶	215℃	熔融	ビッチタイム15秒 90%

【0073】

【表2】

	$\tan \delta$	引張り 弾性率 (MPa)	厚さ (μm)	$f_0(\text{Hz})$ $f_h(\text{Hz})$ 700Hzでの歪値(db, 変化の有無)	エアブロー (kgf/cm^2) 落下試験
実施例1	0.038	1800	10.0	450 3000 -40, 無し	>11 全数OK
実施例2	0.040	1800	11.0	480 3000 -40, 無し	>11 全数OK
実施例3	0.025	2900	11.0	630 2600 -28, 少し有り	>11 全数OK
実施例4	0.035	2100	10.0	500 2800 -37, 無し	>11 全数OK
実施例5	0.040	1800	10.0	450 3000 -40, 無し	>11 全数OK
実施例6	0.034	1200	11.0	400 2800 -34, 無し	>11 全数OK
実施例7	0.036	1800	10.0	450 3000 -37, 無し	>11 全数OK
比較例1	0.039	6000	6.5	550 3000 -20, 有り	4.2 全数OK
比較例2	0.019	3100	9.5	550 2300 -20, 有り	9.5 全数OK

【0074】表1から明らかなように、実施例は f_0 を450Hzまで下げる設計にしても、成形時の生産性に優れる。また、表2より明らかなように実施例は比較例1に比べて厚さが厚くても f_0 が小さく歪も小さい。実施例は比較例2にくらべて、振動板厚さはほぼ同等であるが、 f_h が大きく、歪も小さい。これはフィルムの引張り弾性率が低く、 $\tan \delta$ が高いことに起因しているためと考えられる。

【0075】実施例8として、反応容器にトリメリット酸無水物0.5モル、シクロヘキサンジカルボン酸0.5モル、イソホロンジイソシアネート0.98モル、フッ化カリウム0.02モルを γ -ブチロラクトンと共に仕込み、モノマー濃度を50重量%に調整した。この溶液を攪拌しながら120℃で2時間反応させた後、190℃で更に4時間反応させた。この溶液をN-メチル-2-ピロリドンで約25%に希釈しながら室温まで冷却した後、水中に攪拌しながら投入して再沈澱、濾過を行い、90℃の熱風で乾燥した。得られたポリマーの対数粘度は0.31dl/gであった。容器に、このポリマー11.4重量部、ライオン製カーボンブラックECP600JD 1.1重量部、エタノール43.8重量

部、トルエン43.8重量部、1mmφガラスビーズ100重量部を入れ、ペイントシェイカーで6時間分散し帯電防止剤を得た。この帯電防止剤を実施例1で得られたフィルム11 μm の上に1 μm の乾燥膜厚となるようコーターで塗布して帯電防止処理を施したフィルムを得た。このフィルムを実施例1と同様に雌雄成形金型を用いて図9に示すドーム形状に押圧成形し、スピーカ振動板を得た。図9において16は帯電防止層を示す。

【0076】実施例9として、実施例1において、樹脂ワニス（合成したポリアミドイミド樹脂をエタノールおよびトルエンに溶解した溶液）100重量部に対して第4級アンモニウムクロライド10重量部を帯電防止剤として添加したこと以外は実施例1と同様にしてスピーカ振動板を得た。

【0077】実施例1、8および9につき、帯電防止効果、成形時の金型表面の状態、成形不良率を表3に示す。なお、表面抵抗は、三菱油化製の表面高抵抗計HT210を用い、22℃、50%で、500Vを10秒印加して測定した。

【0078】

【表3】

	帯電防止効果 表面抵抗 Ω / \square	金型表面の状態	不良率
実施例 1	1×10^{11} 以上	良好	2.0%
実施例 8	1×10^7 以下	良好	0.5%
実施例 9	1×10^{10} $\sim 3 \times 10^{14}$	茶色の付着物あり	3.8%

表 3 から明らかなように、カーボンブラックのように、ブリードアウトしない導電剤を帯電防止剤として用いることにより、帯電防止性が向上し、作業性が向上する。

【0079】

【発明の効果】本発明によれば、以下のような顕著な効果を奏するスピーカ用振動板が得られる。①ポリアミドイミド樹脂またはポリイミド樹脂を用いることにより、非晶性・疎展延性が良好、弾性率、 $\tan \delta$ 等スピーカ用振動板に最適な特性のものを得ることができる。また、低沸点溶剤に溶解するのでキャスト法により製膜できるため膜厚精度の高いフィルムを得ることができ、その結果スピーカの歩留まりが良くなった。②ドーム部の直径が約 5 mm ϕ と言う従来実現し得なかった振動板を短いピッチタイムで高収率得ることが可能となった。③本発明のポリアミドイミド樹脂またはポリイミド樹脂を用いた振動板は、 f_0 を小さくする厚さにしても、生産性、音質バラツキ、耐衝撃性等のあらゆる要求特性を満たしている。④また本発明のスピーカ用振動板に使用するポリアミドイミド樹脂、ポリイミド樹脂に帯電防止剤としてカーボンブラックを用いることにより、表面抵抗の低下、金型汚染の減少等の効果が得られ、作業性がよくなるという顕著な効果を有するものである。。

【図面の簡単な説明】

【図 1】携帯電話機の 1 実施例の外観をしめした斜視図である。

【図 2】本発明の振動板を使用したスピーカの実施例の断面図である。

【図 3】従来の大型の振動板を使用したスピーカの断面図である。

【図 4】本発明（実施例 1）の振動板に使用するポリアミドイミドフィルムの粘弾性スペクトルを示す。

E' : 貯蔵弾性率 E'' : 損失弾性率 $\tan \delta = E'' / E'$

【図 5】従来例の PEN フィルムの粘弾性スペクトルを示す。

【図 6】従来例の PEI フィルムの粘弾性スペクトルを示す。

【図 7】本発明実施例 1、4、5、7 に使用した振動板の構成を示す。

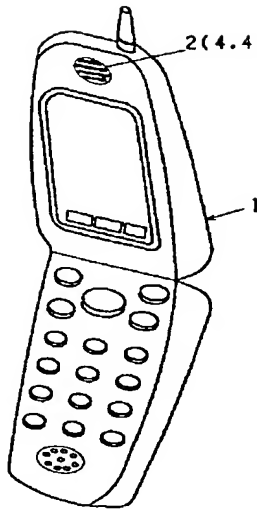
【図 8】本発明実施例 2、3、6 に使用した振動板の構成を示す。

【図 9】本発明実施例 8 に使用した振動板の構成を示す。

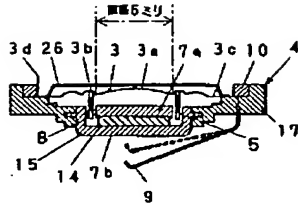
【符号の説明】

- 1 携帯電話機
- 2 スピーカ部
- 3 本発明の振動板
- 3' 従来例の振動板
- 3a 本発明の振動板のドーム部
- 3a' 従来例の振動板のドーム部
- 3b 本発明の振動板の凹嵌部
- 3b' 従来例の振動板の凹嵌部
- 3c 本発明の振動板の周縁部
- 3c' 従来例の振動板の周縁部
- 3d 本発明の振動板の外部貼付け部
- 3d' 従来例の振動板の外部貼付け部
- 4 本発明の振動板を使用したスピーカ
- 4' 従来例のスピーカ
- 5 本発明のボイスコイル
- 5' 従来例のボイスコイル
- 6 従来例のボイスコイルボビン
- 7a 本発明のスピーカの上部磁極板
- 7a' 従来例のスピーカの上部磁極板
- 7b 本発明のスピーカの下部磁極板
- 7b' 従来例のスピーカの下部磁極板
- 8 磁気空隙
- 8' 磁気空隙
- 9 本発明のスピーカの外部端子
- 9' 従来例のスピーカの外部端子
- 10 ガスケット
- 14 本発明のスピーカのマグネット
- 14' 従来例のスピーカのマグネット
- 15 本発明のスピーカの磁気回路
- 15' 従来例のスピーカの磁気回路
- 16 帯電防止剤
- 17 フレーム
- 17' フレーム
- 26 プロテクター
- 26' プロテクター
- PAI ポリアミドイミド
- PEI ポリエーテルイミド
- PEN ポリエチレンナフタレート
- PET ポリエチレンテレフタレート

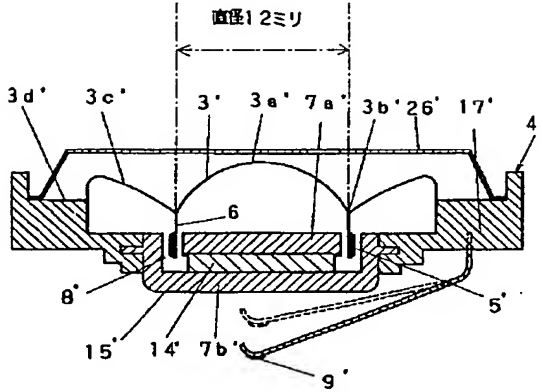
【図1】



【図2】



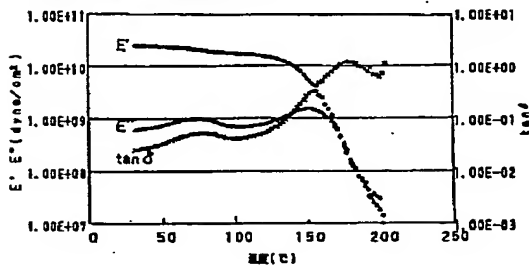
【図3】



【図5】

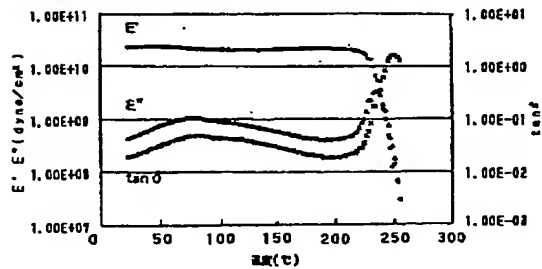
【図4】

本発明 PAI(ポリアミドイミド)製振動板 $E=1800\text{MPa}$
無延伸 非結晶 厚さ精度 $\pm 2\%$

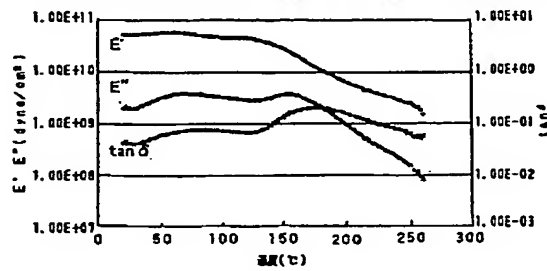


【図6】

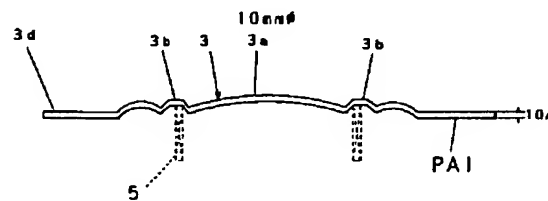
比較例2 PEI(ポリエーテルイミド)製振動板 $E=3100\text{MPa}$
無延伸 非結晶 押出し 厚さ精度 $\pm 3\sim 7\%$



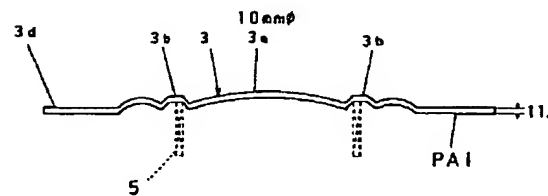
比較例1 PEN(ポリエチレンナフタレート)製振動板
 $E=6000\text{MPa}$ 延伸材 結晶 押出し延伸 厚さ精度 $\pm 3\%$



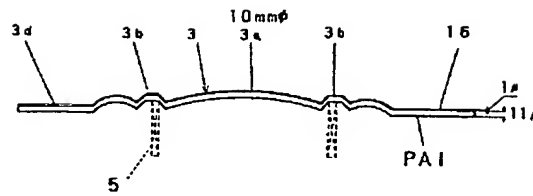
【図7】



【図8】



【図 9】



フロントページの続き

(72)発明者 佐野 浩司
大阪府門真市大字門真1006番地 松下電器
産業株式会社内
(72)発明者 福山 敬則
大阪府門真市大字門真1006番地 松下電器
産業株式会社内
(72)発明者 田端 弘典
大阪府門真市大字門真1006番地 松下電器
産業株式会社内

(72)発明者 溝根 信也
大阪府門真市大字門真1006番地 松下電器
産業株式会社内
(72)発明者 山田 潤
滋賀県大津市堅田2丁目1番1号 東洋紡
績株式会社総合研究所内
(72)発明者 犬飼 忠司
滋賀県大津市堅田2丁目1番1号 東洋紡
績株式会社総合研究所内

Fターム(参考) 5D016 AA08 BA01 EC05